

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-1619

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int. Cl.⁶
C 0 8 L 83/07
83/05

識別記号

P I
C 0 8 L 83/07
83/05

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-171006

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月12日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 廻谷 典行

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 吉田 武男

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 付加硬化型シリコン樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 (A) 組成式 (1)

$$R_n(C_6H_5)_mSiO_{(3-n-m)/2} \quad (1)$$

(Rは一価炭化水素基、アルコキシ基又は水酸基で、全Rの0.1~80モル%がアルケニル基であり、n、mは $1 \leq n+m < 2$ 、 $0.20 \leq m/(n+m) \leq 0.95$)で示される粘度が10000cp(25℃)以上の液状又は固体のオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B) 組成式 (2)

$$R'_aH_bSiO_{(3-a-b)/2} \quad (2)$$

(R'は脂肪族不飽和炭化水素基を除く炭化水素基、a、bは $0.7 \leq a \leq 2.1$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 、かつ $0.8 \leq a+b \leq 2.6$)で示される1分子中に少なくとも2個のSi-H結合を有し、粘度が1000cp(25℃)以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 10~100重量部、

(C) 付加反応触媒 触媒量を必須成分とする

る。粘度(25℃)が10~300ポイズで、150℃でのゲル化タイムが5分以下の付加硬化型シリコン樹脂組成物。

脂組成物。

【効果】 成形性良く硬化物は透明で、高硬度、高強度を有するため、電気・電子、OA機器、自動車、建築材料等に用いられる。

(2)

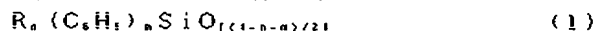
特開平11-1619

1

2

【特許請求の範囲】

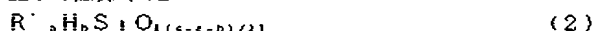
【請求項1】 (A) 下記平均組成式(1)



(但し、式中Rは同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素基、アルコキシ基又は水酸基で、全Rの0.1～80モル％がアルケニル基であり、n、mは1 ≤ n+m < 2.0、2.0 ≤ m/(n+m) ≤ 0.95を満たす正数である。)で示される25℃での粘度が10000cp以上の液状又は固体のオルガノポリシロキサン

100重量部、

(B) 下記平均組成式(2)



(但し、式中R'は脂肪族不飽和炭化水素基を除く同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素基、a、bは0.7 ≤ a ≤ 2.1、0.01 ≤ b ≤ 1.0、かつ0.8 ≤ a+b ≤ 2.6を満たす正数である。)で示される1分子中に少なくとも2個のSi-H結合を有し、かつ25℃での粘度が1000cp以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

10～100重量部、

触媒量

(C) 付加反応触媒

を必須成分とする、25℃での粘度が10～300ポイズで、150℃でのゲル化タイムが5分以下であることを特徴とする付加硬化型シリコン樹脂組成物。

【請求項2】 180℃で2時間硬化させた後の硬さがデュロメーター(ショアD)で80以上である請求項1記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物。

【請求項3】 180℃で2時間硬化させた後の曲げ強度(JIS K6911)が100kgf/cm²以上である請求項1又は2記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物。

【請求項4】 (B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが、一般式(2)の全R'とHのうち5モル％以上がフェニル基である請求項1、2又は3記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物。

【請求項5】 (B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが、一般式(2)の全R'とHのうち15モル％未満がフェニル基であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、フェニル基が15モル％以上であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンの1:9～9:1の混合物である請求項1、2又は3記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物。

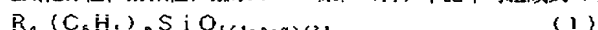
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気・電子、OA機器、自動車、精密機器、建築材料等の各種分野で有用な付加硬化型シリコン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】シリコン樹脂は、耐熱・耐寒性、電気絶縁性、耐水性、耐水*



(但し、式中Rは同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素基、アルコキシ基又は水酸基で、全Rの0.1

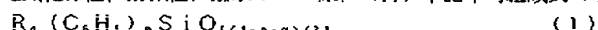
*性などに優れるため、ガラスクロスに塗布して電動モーター、乾式変圧器、家庭用電気器具などの中間及びコイル絶縁やレヤ及びアース絶縁、ガラス繊維やアスベストを基剤とした積層板はH種絶縁機器のスロート絶縁物、端子板、電子レンジのマイクロ波遮蔽板、その他の耐熱絶縁材として使用される。更にマイカとの組み合わせは、ヘアードライアー、アイロン、トースターなどのニクロム線の支持板、耐熱ワッシャー、電子レンジ用隔壁板など様々な耐熱用途に使用される。

【0003】近年、これらの用途が広がる一方で、シリコン樹脂の透明性、耐水性、耐熱性などを利用して建築材料や事務機器などの機能性塗装(保護)材料としての用途も開発され始めている。しかしながら、これらの成形材料を得るためには、溶剤系のシリコンワニス、熱硬化性シリコンレジンが用いられるが、前者は多量の溶剤が揮発するため成形方法や形状が限られることや、作業環境に問題があり、後者は十分な強度や硬度が得られなかったり、硬化時間が長い、粘度が高いことなどにより、作業性が悪くかつコスト的に不利であった。

【0004】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、溶剤を含まず、粘度が低いため注入成形など多種多様な成形方法が可能で、成形物の形状も複雑な形状や厚物にも対応可能であり、かつ硬化後は透明で十分な強度・硬度を有する付加硬化型シリコン樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、(A) 下記平均組成式(1)



m < 2.0、2.0 ≤ m/(n+m) ≤ 0.95を満たす正数である。)で示される25℃での粘度が10000cp以上の液状又は固体のオルガノポリシロキサンと、

(3)

特開平11-1619

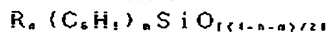
3

4

(B) 下記平均組成式 (2)



(但し、式中 R^* は脂肪族不飽和炭化水素基を除く同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素基、 a 、 b は $0.7 \leq a \leq 2.1$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 、かつ $0.8 \leq a+b \leq 2.6$ を満たす正数である。)で示される1分子中に少なくとも2個の $Si-H$ 結合を有し、かつ25℃での粘度が1000cp以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを主成分とし、25℃の粘度を10~300ポイズとし、150℃でのゲル化タイムを5分以下に調整した付加硬化型シリコーン樹脂組成物が、溶剤を含まないため作業性等の点で不利もなく、しかも注型法などによって容易に複雑な形状にも成形でき、かつ加熱により速やかに硬化し、透明で高硬度、高強度の硬化物。具体的には180℃で2時間硬化させた場合、デュロメーター(ショアD)で60以上、曲げ強度(JIS K6911)が100kgf/cm²以上の硬化物を得ることができること、この場合、特に上記*



(但し、式中 R は同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素基、アルコキシ基又は水酸基で、全 R の0.1~80モル%がアルケニル基であり、 n 、 m は $1 \leq n+m < 2$ 、 $0.20 \leq m/(n+m) \leq 0.95$ を満たす正数である。)で示される25℃での粘度が10000cp以上、好ましくは100000以上の液状又は固体のオルガノポリシロキサンである。

【0008】このオルガノポリシロキサンは平均組成式(1)において $1 \leq n+m < 2$ であることから理解されるように、分子中に $RSiO_{1/2}$ 単位、 $(C_6H_5)_SiO_{1/2}$ 単位、 $SiO_{1/2}$ 単位の1種又は2種以上を含有する分岐状或いは三次元網状構造のものである。

【0009】ここで、式(1)において、 R は好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは1~10の同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素基、アルコキシ基又は水酸基であり、このような炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などの飽和炭化水素基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のフェニル基を除くアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、※



(但し、式中 R^* は脂肪族不飽和炭化水素基を除く同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素基、 a 、 b は $0.7 \leq a \leq 2.1$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 、かつ $0.8 \leq a+b \leq 2.6$ を満たす正数である。)で示される1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上の $Si-H$ 結合(即ち、ケイ素原子に結合した水素原子)を有し、かつ25℃での粘度が1000cp以下、通常0.5~1000cp、好ましくは1~500cpであるオ

(2)

* (B) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが、フェニル基を R^* とHのうち5モル%以上含むもの、或いはフェニル基を R^* とHのうち15モル%以上含むものと15モル%未満のフェニル基含有量をもつものとの混合物である場合、上記効果がより良好に達成されることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】従って、本発明は、上記(A)成分100重量部、上記(B)成分10~100重量部、及び(C)付加反応触媒の触媒量を必須成分とする、25℃での粘度が10~300ポイズで、150℃でのゲル化タイムが5分以下である付加硬化型シリコーン樹脂組成物を提供する。

【0007】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物の必須成分である(A)成分は、下記平均組成式(1)

(1)

20※ プロベニル基、イソプロベニル基、ブチニル基等のアルケニル基などの不飽和炭化水素基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換炭化水素基、シアノ置換炭化水素基などが挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等の非置換のアルコキシ基の他、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基などが挙げられる。これら全 R のうち0.1~80モル%、好ましくは0.5~50モル%がアルケニル基であることが必要である。アルケニル基の含有量が0.1モル%よりも少ないとシリコーン樹脂として必要な硬度が得られず、80モル%より多いと架橋点が過過ぎるためシリコーン樹脂が脆くなってしまふ。また、 n 、 m は $1 \leq n+m < 2$ 、好ましくは $1.2 \leq n+m \leq 1.9$ 、 $0.20 \leq m/(n+m) \leq 0.95$ 、好ましくは $0.25 \leq m/(n+m) \leq 0.90$ を満たす正数であるが、 $n+m$ が1より小さくても、2以上でも必要な硬度・強度が得られなくなってしまう。また、フェニル基の含有量がこれより少なくなってもシリコーン樹脂として必要な硬度・強度が得られなくなってしまう。

【0010】次に、本発明組成物を構成する(B)成分は、下記平均組成式(2)

(2)

ルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

【0011】ここで、 R^* は好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは1~10の脂肪族不飽和炭化水素基を除く同一又は異種の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、このような炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基などの飽和炭化

(4)

特開平11-1619

5

6

水素基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアルキル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換炭化水素基、シアノ置換炭化水素基などが挙げられる。また、 a, b は $0.7 \leq a \leq 2.1$ 、好ましくは $1.0 \leq a \leq 1.8$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 、好ましくは $0.02 \leq b \leq 1.0$ 、より好ましくは $0.10 \leq b \leq 1.0$ 、かつ $0.8 \leq a+b \leq 2.6$ 、好ましくは $1.01 \leq a+b \leq 2.4$ 、より好ましくは $1.6 \leq a+b \leq 2.2$ を満たす正数であり、 b が 0.01 未満ではシリコン樹脂として十分な硬度が得られなくなってしまう。

【0012】この場合、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、その分子構造が直鎖状、分岐状、環状或いは三次元網状構造のいずれであってもよいが、

(A)成分との相溶性、硬化物の物性等の点から、全 R^1 とH(水素原子)のうち5モル%以上、好ましくは10~50モル%がフェニル基であるものが好適に用いられる。或いは、全 R^1 とH(水素原子)のうち15モル%以上、通常15~70モル%、好ましくは20~50モル%がフェニル基であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、全 R^1 とH(水素原子)のうち15モル%未満、通常0~14モル%、特に1~10モル%がフェニル基であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを重量比1:9~9:1、特に2:8~8:2の割合で混合したオルガノハイドロジェンポリシロキサン混合物も好適に使用することができる。なお、 R^1 においてフェニル基以外の場合にはメチル基であることが好ましい。

【0013】また、(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの粘度は上記の通りであるが、その下限は通常25℃において0.5cP以上である。

【0014】上記(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、(A)成分100重量部に対して10~100重量部、好ましくは15~80重量部であり、配合量が10重量部未満では、成形に適する低粘度とすることができず、100重量部を超えると十分な硬度・強度が得られない。

【0015】また、この(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、(A)成分中のアルケニル基に対する(B)成分中のケイ素原子結合水素原子(即ち、Si-H基)のモル比が0.5~5モル/モル、特に1~3モル/モルとなる量で配合するようにしてもよい。

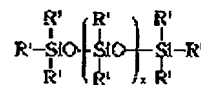
【0016】(C)成分の付加反応触媒は、(A)成分中のアルケニル基と(B)成分のケイ素原子に直接結合する水素原子(即ち、Si-H基)との付加反応による架橋の触媒となるもので、その例としては白金系、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒、更にパラジウム系触媒、

ロジウム系触媒などの白金族金属系触媒が挙げられる。なお、この付加反応触媒の配合量は触媒量とすることができ、(A)成分に対し白金金属換算で通常、1~500ppm、好ましくは2~100ppmである。

【0017】本発明の組成物には、上記(A)~(C)成分に加え、硬化性、ポットライフを与えるために付加反応制御剤、硬度・粘度を調節するために下記に示す、例えば直鎖状の反応性オルガノポリシロキサン、ケイ素原子数が2~10個程度の直鎖状又は環状の低分子オルガノポリシロキサンなどを本発明の効果を損なわない範囲で添加してもよい。

【0018】

【化1】

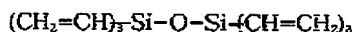
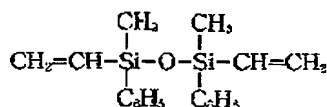
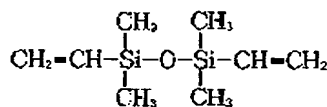
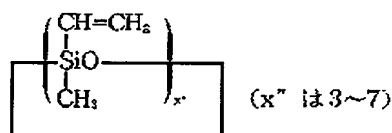
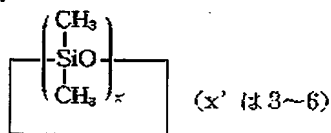


(但し、式中 R^1 は同一又は異種の一価炭化水素基、好ましくはメチル基、フェニル基、ビニル基から選択されるもので、 x は50以下の正数である。)

【0019】

【0020】

【化2】



【0021】更に、強度を向上させるためにヒュームドシリカ等の無機質充填剤を配合してもよいし、必要に応

(5)

特開平11-1619

7

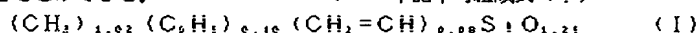
8

じて顔料、難燃剤、耐熱剤、耐酸化劣化剤などを配合してもよい。

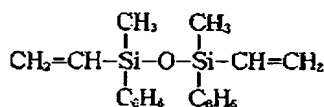
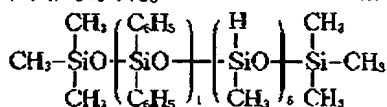
【0022】この場合、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物は、25℃での粘度を10～300ポイズ、より好ましくは15～250ポイズに調整すると共に、150℃でのゲル化タイムが5分以下、特に10秒～3分に調整する必要がある。25℃での粘度が10ポイズより低いと十分な硬度・強度が得られない。300ポイズより高いと注入成形などにおいて作業性が悪いという不利が生じる。また、150℃でのゲル化タイムが5分を超えると成形サイクルが長くなり、生産性に劣るものとなり、また、コスト的に割高になるという不利が生じ、いずれも本発明の目的を達成し得ない。

【0023】なお、150℃でのゲル化タイムの測定法は、JIS K5909に規定された熱硬化時間測定法に準拠して行えばよい。またかかる150℃でのゲル化タイムを5分以下とするためには、主として、触媒量、反応制御剤の種類及びその量、架橋剤の種類及びその量などを調整することによって行うことができる。

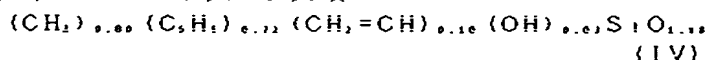
【0024】本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物を用いて所望の成形品を得る場合、その成形法は特に制限されないが、特に注型法が好ましく、その通常の成形条件によって成形することができる。



で示される室温で水飴状(25℃での粘度100000cP以上)のオルガノポリシロキサン100重量部、下記平均組成式(II)で示される粘度10cPのオルガノハイドロジェンポリシロキサン30重量部、下記平均組成式(III)で示されるオルガノポリシロキサン3重量部に、塩化白金酸のイソプロパノール溶液(白金含有量0.30%)1.2重量部を添加し、混合することにより25℃での粘度が50ポイズの付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。なお、この組成物の150℃でのゲル化タイムは70秒であった。



【0031】【実施例2】ジメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン★



で示される室温で固体のオルガノポリシロキサン100重量部、上記平均組成式(II)で示される粘度10c

*【0025】また、本発明組成物の硬化条件は、適宜1次硬化が100～200℃で15秒～5分、2次硬化(ポストキュア)が120～200℃で30分～4時間である。

【0026】ここで、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物は、これを硬化させることにより、透明で、高硬度、高強度の硬化物が得られるが、この場合、特にキートップ用途などの耐久性、指触感などの点から、180℃で2時間硬化させた後の硬さがデュロメーター(ショアD)で60以上であり、また同条件で硬化させた後の曲げ強度(JIS K6911)が100kgf/cm²以上であることが好ましい。なお、このような物性は、主として(A)、(B)成分の種類、配合量を選定することによって得ることができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、ゲル化タイムはJIS K5909に準拠した方法により測定したものである。

【0028】【実施例1】トリメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシランの共加水分解によって得られた下記平均組成式(I)

*【0029】これを脱泡後、長さ150mm×幅4mm×厚さ10mmの150℃で予熱した金型に静かに流し込み、そのまま150℃で5分間硬化させた。これを金型から取り出し、180℃で2時間ポストキュアを行った。得られた硬化物は、透明でデュロメーター(ショアD)型硬度が70で、曲げ強度が150kgf/cm²(JIS K6911)であった。

【0030】

【化3】

★の共加水分解によって得られた下記平均組成式(IV)

pのオルガノハイドロジェンポリシロキサン10重量部、下記平均組成式(V)で示される粘度22cPのオ

(6)

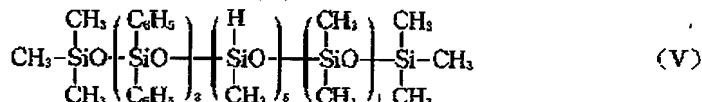
特開平11-1619

9

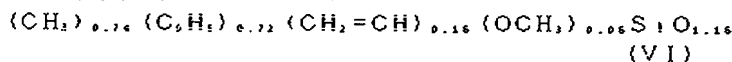
10

ルガノハイドロジェンポリシロキサン20重量部に、塩化白金酸のイソプロパノール溶液（白金含有量0.30%）1.2重量部を添加し、混合することにより25℃での粘度が80ポイズの付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。この組成物の150℃でのゲル化タイムは85秒であった。

【0032】これを実施例1と同様に脱泡後、長さ150mm×幅4mm×厚さ10mmの150℃で予熱した*



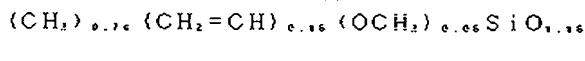
【0034】【実施例3】ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルジビニルジシロキサン※



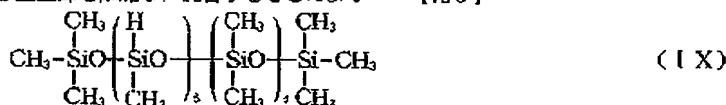
で示される室温で固体のオルガノポリシロキサン100重量部、上記平均組成式（I）で示される粘度10cPのオルガノハイドロジェンポリシロキサン15重量部、上記平均組成式（V）で示される粘度22cPのオルガノハイドロジェンポリシロキサン15重量部、下記平均組成式（VII）で示される粘度2.1cPのオルガノハイドロジェンポリシロキサン3重量部に、塩化白金酸のイソプロパノール溶液（白金含有量0.30%）1.2重量部を添加し、混合することにより25℃での粘度が150ポイズの付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。この組成物の150℃でのゲル化タイムは62★



【0037】【比較例1】ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルジビニルジシロキサン☆



で示される室温で固体のオルガノポリシロキサン100重量部、下記平均組成式（IX）で示される粘度15cPのオルガノハイドロジェンポリシロキサン30重量部に、塩化白金酸のイソプロパノール溶液（白金含有量0.30%）1.2重量部を添加し、混合することによ



【0039】これを実施例1と同様に脱泡後、長さ150mm×幅4mm×厚さ10mmの150℃で予熱した金型に静かに流し込み、そのまま150℃で5分間硬化させた。これを金型から取り出し、180℃で2時間ボ

*金型に静かに流し込み、そのまま150℃で5分間硬化させた。これを金型から取り出し、180℃で2時間ボストキュアを行った。得られた硬化物は、透明でデュロメーター（ショアD）型硬度が81で、曲げ強度が250kgf/cm²（JIS K6911）であった。

【0033】

【化4】

※ロキサンの酸平衡によって得られた下記平均組成式（VI）

★秒であった。

【0035】これを実施例1と同様に脱泡後、長さ150mm×幅4mm×厚さ10mmの150℃で予熱した金型に静かに流し込み、そのまま150℃で5分間硬化させた。これを金型から取り出し、180℃で2時間ボストキュアを行った。得られた硬化物は、透明でデュロメーター（ショアD）型硬度が83で、曲げ強度が220kgf/cm²（JIS K6911）であった。

【0036】

【化5】

☆キサンの酸平衡によって得られた下記平均組成式（VII）

◆り25℃での粘度が150ポイズの付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。この組成物の150℃でのゲル化タイムは55秒であった。

【0038】

【化6】

ストキュアを行った。得られた硬化物は透明であったが、デュロメーター（ショアD）型硬度が45で、曲げ強度が40kgf/cm²（JIS K6911）の脆いものであった。

(7)

特開平11-1619

11

12

【0040】

【発明の効果】本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物は、溶剤を含まず、しかも低粘度であり、種々の成形方法によって複雑な形状、厚物の成形品を得ることがで

きると共に、得られた硬化物は透明で、高硬度、高強度を有するため、電気・電子、OA機器、自動車、精密機器、建築材料等の各種分野で有効に用いられる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)